第30卷 第7期
2016年7月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 30 No. 7
July 2016

# 含PBSu和PBAu链段可降解聚酯酰脲的合成及性能研究*

戴 红 刘跃军 谭海英 崔玲娜 杨 伟

(湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室 株洲 412007)

**摘 要** 以丁二酸-丁二醇-尿素(PBSu)聚酯酰脲共聚物与己二酸-丁二醇-尿素(PBAu)聚酯酰脲共聚物为预聚物，甲苯-2, 4-二异氰酸酯(TDI)为扩链剂，通过熔融共聚成功地制备了可降解聚酯酰脲嵌段共聚物(PBSu-co-PBAu)。采用核磁共振氢谱($^1$H-NMR)、热重分析仪(TG)、差示扫描量热仪(DSC)、X射线衍射仪(XRD)、万能拉力试验机以及水降解测试表征了共聚物的结构与性能。研究发现，随着PBAu含量的增加，嵌段共聚物塑性提高。合成得到的嵌段共聚物具有优异的热稳定性能和良好的生物降解性能，且具有比均聚物PBSu和PBAu以及未改性的聚酯PBS和PBA更好的拉伸性能。此外，还可以通过改变PBSu和PBAu的进料比，对材料的热性能、降解性能和力学性能进行一定范围的调节。

**关键词** 有机高分子材料，嵌段共聚物，扩链反应，生物降解性能

**分类号** TB34 文章编号 1005-3093(2016)07-0553-08

# Synthesis and Properties of Polyester Ureide Multiblock Copolymers Composed of Poly (butylene-succinate-uera) and Poly (adipate-succinate-uera)

DAI Hong LIU Yuejun** TAN Haiying CUI Lingna YANG Wei

*(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, HunanUniversity of Technology, Zhuzhou 412007, China)*

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 11372108, National Science Foundation of Hunan Province No. 14JJ5021 and the Open Fund Project Innovation Platform of University in Hunan No. 13K098.

Manuscript received October 15, 2015; in revised form January 19, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)22183339, E-mail: yjliu_2005@126.com

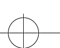
**ABSTRACT** A series of polyester ureidemultiblock copolymers (PBSu-co-PBAu) composed of the pre-prepared poly(butylene-succinate-urea) (PBSu) and poly(adipate-succinate-uera) (PBAu) were successfully synthesizedby melt polymerization processes with toluene-2, 4-diisocyanate(TDI) as a chain extender. Then the structure, thermal properties, mechanical properties and biodegradable properties of the copolymers were characterized by means of $^1$H-NMR, DSC, TG, XRD, universal tensile machine and hydrolytictest respectively. The results indicated that the toughness of multiblock copolymers was enhanced by the incorporation of PBAu. The multiblock copolymers possessed excellent thermal stability and biodegradable properties, as well as tensile properties superiorto the homopolymers PBSu and PBAu, the unmodified-PBS and -PBA. Besides, the thermal properties, biodegradability and mechanical properties of the multiblock copolymers can be adjusted by varying the dose of PBSu and PBAu.

**KEY WORDS** organic polymer materials, multiblock copolymers, chain extension, biodegradability

随着人们环保意识的增强，环境友好材料已经成为科研工作者研究的焦点。脂肪族聚酯由于其优异的生物降解性能而受到关注。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是脂肪族聚酯中最典型的一种生物降解材料，它具有相对较高的熔点(约115℃)[1]，还具有良好的加工性能以及热稳定性，但是它的物理机械性能有待优化，降解速率相对于其他脂肪族聚酯而言较慢，这些都限制了它的开发与应用[2]。近年来，对PBS的研究主要集中在两个方面：PBS与脂肪族聚酯单

* 国家自然科学基金11372108,湖南省自然科学基金14JJ5021和湖南省高校创新平台开放基金13K098资助。
2015年10月15日收到初稿; 2016年1月19日收到修改稿。
本文联系人: 刘跃军, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.577





体的无规共聚改性和PBS与其他生物可降解基材或填料的共混改性。Papageorgiou 等[3]、孙元碧等[4]、Tsai 等[5]分别用丙二醇, 甲基丁二酸、1, 4-环己烷二甲醇对PBS进行无规共聚改性, 虽然这些脂肪族聚酯单体的引入可以降低PBS的结晶度, 提高其降解性能和韧性。但是改性后PBS分子链上单体单元的无规排列使其熔点显著降低。Chaiwutthinan 等[6]将微晶纤维素加入PBS中进行共混改性, 改性后的PBS杨氏模量提高, 但是拉伸强度和断裂伸长率降低。侯树家[7]和 Nugroho 等[8]分别将PLA和PCL与PBS进行共混改性, 改性后的PBS/PLA共混物拉伸强度得到提高, 但是韧性变差。而改性后的PBS/PCL共混物塑性提高, 但是熔点降低, 并且PCL和PBS之间的相容性较差。因此, 通过无规共聚改性和共混改性难以得到兼具优良的热性能和力学性能的PBS基材。

本课题组将尿素单体引入脂肪族聚酯PBS和PBA中, 得到了熔点、拉伸强度和生物降解性能均提高的脂肪族聚酯酰脲材料PBSu(聚丁二酸-丁二醇-尿素共聚物)和PBAu(聚己二酸-丁二醇-尿素共聚物)。目前将聚酯改性为聚酯酰脲的研究甚少。通过尿素改性后的PBSu虽具有较高的拉伸强度, 但是其韧性差, 断裂伸长率不足15%。而改性后的PBAu韧性较好, 但拉伸强度却提高不明显[9, 10]。为了得到一种拥有较高强度和良好塑性的材料, 本课题组又合成了PBSu和PBAu的无规共聚物PBSAu。然而随着己二酸单体含量的增加, 共聚物熔点降低了10℃-50℃, 拉伸强度也随之降低[10]。因此PBSAu无法满足较高强度和良好塑性的要求。

嵌段共聚物由于其有序的序列结构, 使其具有比相应的无规共聚物和均聚物更好的热性能和力学性能[11, 12]。相比无规共聚物, 嵌段后的共聚物熔点不会随其中某组分含量的增加而显著降低, 仍能保持与均聚物非常接近的熔点[13], 并且能较好的保持均聚物的优良力学性能。

根据上述分析, 为了综合利用PBSu和PBAu的优点, 克服无规共聚改性降低熔点所带来的限制。本研究以PBSu和PBAu为预聚物, 以甲苯-2, 4-二异氰酸酯(TDI)为扩链剂将两者扩链嵌段起来。希望得到热性能优异, 塑性良好并且能保持较高拉伸强度的可降解嵌段聚酯酰脲材料。还可以通过改变PBSu和PBAu的进料比调节材料的性能, 获得满足不同需求的共聚物。到目前为止, 对PBS进行二次改性的研究鲜见报道, 本研究是最先将改性为聚酯酰脲的PBS再与其它聚合物嵌段进行了二次改性, 并对得到的聚酯酰脲嵌段共聚物进行了结构和性能的表征与分析。因此本研究对获得兼具优良的热性能和力学性能的PBS基材的研究具有非常重要的意义。

## 1 实验方法

### 1.1 实验用原料

丁二酸、己二酸、1, 4-丁二醇、甲苯-2, 4-二异氰酸酯, 以上均为分析纯, 二丁基二月桂酸锡, 化学纯。

### 1.2 预聚物的合成

PBSu的合成: 按计量称取一定量的丁二酸、丁二醇、尿素投入三口烧瓶中, 从130℃开始缓慢升温到180℃反应8 h。切换成减压反应装置, 逐步加热至230℃, 调节真空度至-0.1 MPa反应5 h, 冷却后即得到以羟基或氨基封端的PBSu。

PBAu的合成: 按计量称取一定量的己二酸、丁二醇、尿素投入三口烧瓶中, 从130℃开始缓慢升温到180℃反应8 h。切换成减压反应装置, 逐步加热至220℃, 调节真空度至−0.1 MPa反应5 h, 冷却后即得到以羟基或氨基封端的PBAu。

### 1.3 嵌段共聚物的合成

将得到的预聚物PBSu和PBAu按一定的质量比(PBSu∶PBAu=100∶0、90∶10、70∶30、50∶50、30∶70、10∶90、0∶100)加入三口烧瓶中, 升温至130℃, 待预聚物全部熔融后逐滴加入占原料总量6%的TDI, 在氮气保护下, 油浴加热, 机械搅拌反应5 h左右, 待其反应物出现"爬杆"现象, 立即停止实验, 得到目标产物。

### 1.4 测试与表征

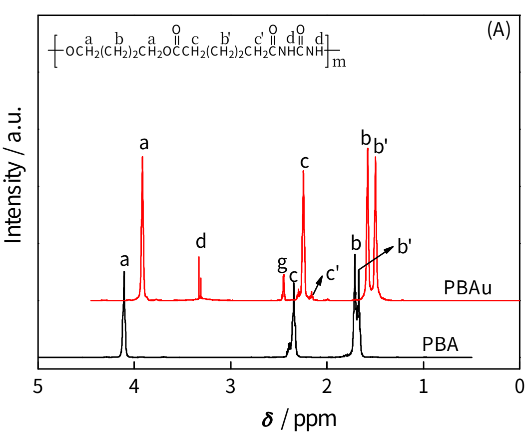
用AVENCE500型核磁共振仪测定共聚物的$^1$H-NMR谱图。以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 测试温度为室温, 频率为500 MHz。用Q50型热重分析仪分析共聚物的热稳定性能, 氮气氛围, 升温区间从室温升温至600℃, 升温速度20℃/min, 取150℃−450℃温度区间曲线进行数据研究。用Q20型差示扫描量热仪分析共聚物的热性能和结晶性能, 在氮气氛围下, 从0℃以10℃/min的速度升温至140℃, 恒温3 min消除热历史。然后以10℃/min的速度降温至0℃, 再以同样的速度升温至140℃, 升温过程取二次升温曲线, 取5℃−135℃温度区间曲线进行数据研究。用RINT220型X射线衍射仪(XRD)进一步分析聚合物的结晶性能, 测试条件为Cu$K_α$射线, 扫描速度5°/min, 扫描区间5°−50°。用WLW(L)-PC型万能拉力试验机, 按照GB13022-1991对制备的共聚物薄膜的拉伸性能进

行测试, 拉伸速度200 mm/min。将共聚物薄膜(长×宽=2 cm×2 cm)放入1 mol/L的NaOH溶液中, 在25℃下进行降解性能测试, 放置15 d后取出, 用去离子水清洗干净, 放入45℃真空干燥箱中24 h后取出称重, 计算出共聚物的失重率来表征其降解性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预聚物及嵌段共聚物的结构

2.1.1 聚酯PBS、聚酯PBA和聚酯酰脲预聚物的结构　图1为加入尿素改性后的预聚物PBAu(图1A)和PBSu(图1B)以及未改性的PBA(图1A)和PBS(图1B)的$^1$H-NMR谱图。$\delta$=4.1 ppm ($H^a$)、$\delta$=3.36 ppm ($H^d$)分别归属于1, 4-丁二醇中$\alpha$碳上质子的化学位移, 以及共聚物中端脲键N上质子的化学位移, $\delta$=1.59 ppm ($H^b$)归属于1, 4-丁二醇中$\beta$碳上质子的化学位移, $\delta$=1.51 ppm ($H^{b'}$)为己二酸中$\beta$碳上质子的化学位移, $\delta$=2.02 ppm ($H^{c'}$)、$\delta$=2.29 ppm ($H^c$)分别归属于反应中形成酰脲键、酯键的己二酸中α碳上质子的化学位移, $\delta$=2.48 ppm ($H^{e'}$)、$\delta$=2.51 ppm ($H^e$)分别归属于反应中形成酰脲键、酯键的丁二酸中$\alpha$碳上质子的化学位移, $\delta$=2.49 ppm ($H^g$)为溶剂DMSO中质子的化学位移。通过与PBS和PBA的$^1$H-NMR图谱的对比, 以及以上分析可以推断出丁二酸、己二酸、尿素、丁二醇反应成功合成了聚丁二酸-丁二醇-尿素(PBSu)聚酯酰脲共聚物和聚己二酸-丁二醇-尿素(PBAu)聚酯酰脲共聚物。



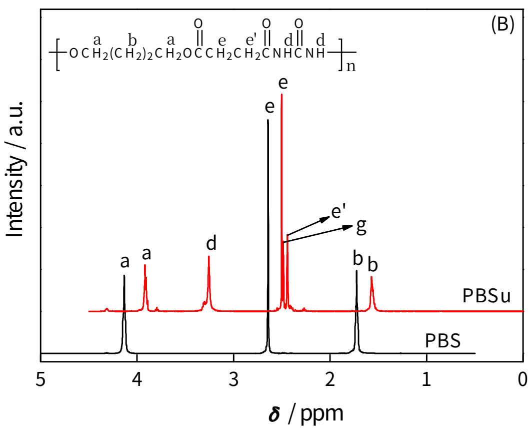




图1 PBAu/PBA(A)和PBSu/PBS(B)的核磁氢谱图

**Fig.1** $^1$H-NMR spectra of PBAu/PBA (A) and PBSu/PBS (B)

2.1.2 嵌段共聚物的结构　图2为PBSu与PBAu质量比为7∶3(PBSu-PBAu70-30)的嵌段共聚物的$^1$H-NMR谱图。从图中可以看出, 属于PBSu和PBAu的特征位移峰都出现在了$^1$H-NMR谱图上, 其中$\delta$=7.1 ppm ($H^f$)为TDI苯环上质子的化学位移(a-g位移峰分析请见相应的预聚物的$^1$H-NMR谱图), 另外, 通过共聚物的$^1$H-NMR谱图中质子峰面积可以算出合成的嵌段共聚物各组分的含量, 计算公式如下:

$$F_{\text{PBSu}}=[230((A_{\delta=2.48}+A_{\delta=2.51})/4]/[258((A_{\delta=2.02}+A_{\delta=2.29})/4)+230((A_{\delta=2.48}+A_{\delta=2.51})/4)+176((A_{\delta=7.1})/3)] \quad (1)$$

$$F_{\text{PBAu}}=[258((A_{\delta=2.02}+A_{\delta=2.29})/4]/[258((A_{\delta=2.02}+A_{\delta=2.29})/4)+230((A_{\delta=2.48}+A_{\delta=2.51})/4)+176((A_{\delta=7.1})/3)] \quad (2)$$

$$F_{\text{TDI}}=[176((A_{\delta=7.1})/3)]/[258((A_{\delta=2.02}+A_{\delta=2.29})/4)+230((A_{\delta=2.48}+A_{\delta=2.51})/4)+176((A_{\delta=7.1})/3)] \quad (3)$$

其中, $F_{\text{PBSu}}$、$F_{\text{PBAu}}$、$F_{\text{TDI}}$分别表示嵌段共聚物中PBSu链段、PBAu链段及TDI链段质量含量的百分数。$A_{\delta=2.02}$、$A_{\delta=2.29}$、$A_{\delta=2.48}$、$A_{\delta=2.51}$为PBAu、PBSu中重复单元结构中亚甲基质子峰面积, $A_{\delta=7.1}$为TDI中苯环上质子峰面积。230、258、与176分别为共聚物中PBSu链段重复单元、PBAu链段重复单元与TDI链段重复单元的分子量。通过计算得到的不同质量比的嵌段共聚物的各组分含量见表1, 由表1可以看出, 嵌段共聚物中均聚物组分含量与开始投入的组分含量基本一致。

### 2.2 TG分析

采用热重分析仪(TG)对共聚物的热稳定性进行了研究, 结果如图3和表2所示。由于PBSu与

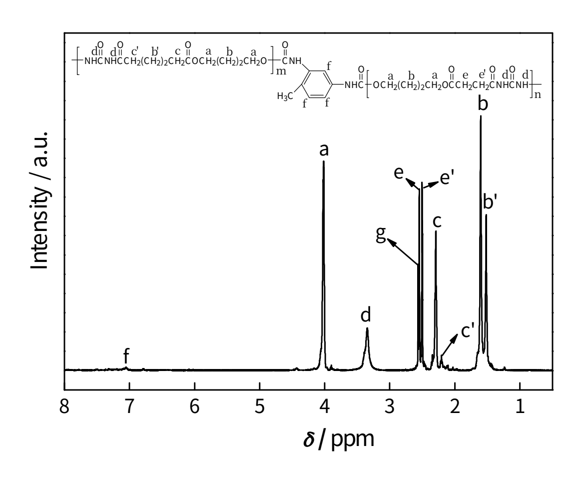



图2 嵌段共聚物的核磁氢谱图

**Fig.2** $^1$H-NMR spectrum of multiblock copolymers

**表1** 嵌段共聚物和均聚物的组分含量

**Table 1** Composition for multiblock copolymers and homopolymer (%, mass fraction)

| Sample | Feed composition | | | Found composition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F_{PBSu}$ | $F_{PBAu}$ | $F_{TDI}$ | $F_{PBSu}$ | $F_{PBAu}$ | $F_{TDI}$ |
| PBSu-PBAu100-0 | 93.98 | - | 6.02 | 93.83 | - | 6.17 |
| PBSu-PBAu10-90 | 84.73 | 9.35 | 5.92 | 84.81 | 9.17 | 6.02 |
| PBSu-PBAu30-70 | 65.96 | 28.21 | 5.83 | 66.07 | 28.14 | 5.79 |
| PBSu-PBAu50-50 | 47.09 | 47.16 | 5.75 | 48.79 | 45.23 | 5.98 |
| PBSu-PBAu30-70 | 28.16 | 65.77 | 6.07 | 30.14 | 63.89 | 5.97 |
| PBSu-PBAu10-90 | 9.46 | 84.75 | 5.79 | 11.61 | 82.76 | 5.63 |
| PBSu-PBAu0-100 | - | 94.13 | 5.87 | 94.24 | - | 5.76 |

**图3** 共聚物的TG曲线

**Fig.3** TG curves of copolymers

**表2** 共聚物的TG数据分析

**Table 2** Data for TG analysis of copolymers

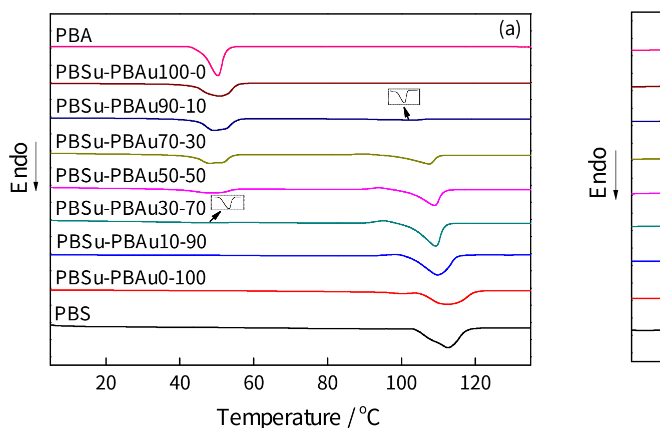
| Sample | $T_d$/ °C | $T_{50\%}$/°C | $T_{95\%}$/°C |
|---|---|---|---|
| PBSu-PBAu100-0 | 366 | 404 | 437 |
| PBSu-PBAu90-10 | 365 | 400 | 436 |
| PBSu-PBAu70-30 | 361 | 398 | 431 |
| PBSu-PBAu50-50 | 361 | 396 | 431 |
| PBSu-PBAu30-70 | 360 | 396 | 420 |
| PBSu-PBAu10-90 | 359 | 393 | 416 |
| PBSu-PBAu0-100 | 355 | 391 | 412 |
| PBS | 373 | 409 | 439 |
| PBA | 368 | 400 | 417 |

PBAu热分解温度非常接近,所以嵌段共聚物在分解过程中两种链段的失重台阶重叠在一起,测得的TG曲线只有一个大的失重台阶。从表2中可以看出,随着PBSu含量的增加,嵌段共聚物的外延初始分解温度($T_d$)、失重50%时的分解温度($T_{50\%}$)以及失重95%时的分解温度($T_{95\%}$)随之提高,说明PBSu的引入提高了嵌段共聚物的热稳定性。由于酰脲键在高温下容易链解聚断裂[14],使得含有酰脲键的聚酯酰脲PBSu和PBAu以及它们的嵌段共聚物的分解温度低于PBS和PBA的分解温度。虽然尿素的引入降低了共聚物的热稳定性,但是嵌段共聚物的外延初始分解温度($T_d$)仍能保持在359℃-365℃之间,远高于其加工温度(120℃-160℃)[15],这也说明在加工过程中聚合物几乎不降解。因此,合成的嵌段共聚物仍具有优良的热稳定性。这对聚合物的加工成型大有裨益。

**2.3 DSC分析**

通过差示扫描量热仪(DSC)对共聚物的热性能及结晶行为进行了研究,结果如图4和表3所示。

从DSC二次升温曲线(图4a)和降温曲线(图4b)中可以看到,当PBAu含量为30%-80%时,DSC曲线中可以观察到两个独立的熔融峰和结晶峰,其中$T_{m\text{-}S}$($T_{c\text{-}S}$)归属于PBSu链段的熔点(结晶温度),$T_{m\text{-}A}$($T_{c\text{-}A}$)归属于PBAu链段的熔点(结晶温度)。这种现象的产生说明在嵌段共聚物升温和降温过程中,两种均聚物链段分别都发生了熔融和结晶行为。因此,共聚物的结晶是由PBSu链段和PBAu链段共同引起的。两个熔融峰是由两种链段的晶体在升温过程中分别熔融产生的[16]。当PBAu含量为10%(PBSu-PBAu90-10)时,DSC曲线中只观察到一个归属于PBSu链段的熔融峰和结晶峰,说明此时PBAu链段是以非晶态存在于共聚物中。当PBAu含量为90%时,相应的二次升温曲线中出现了归属于PBSu链段的熔融峰,但在降温曲线中没有结晶峰出现,这是因为PBSu链段的结晶速度慢于DSC降温速度。因此,在降温过程中PBSu链段仍然发生了结晶行为。当PBSu含量为30%时,降温曲线中可以明显看到PBSu链段的结晶峰,而当PBAu含量为30%时,相应的降温曲线中PBAu链段的结晶峰很平缓,几乎观察不到,说明PBAu链段本身的结晶能力较PBAu链



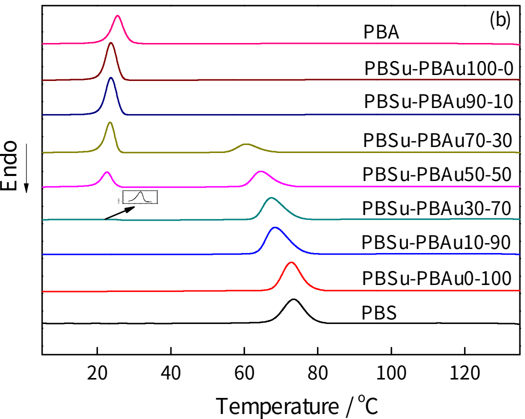




**图4** 共聚物的DSC曲线(a)二次升温曲线, (b)降温曲线

**Fig.4** DSC curves of copolymers (a) the second heating scan, (b) cooling scan

**表3** 共聚物的DSC数据分析

**Table 3** Data for DSC analysis of copolymers

| Sample | $T_m$/°C | | $T_c$/ °C | | $\Delta H_m$/ J·g$^{-1}$ | | $\Delta H_c$/ J·g$^{-1}$ | | $X_c$/ % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{m\text{-}S}$ | $T_{m\text{-}A}$ | $T_{c\text{-}S}$ | $T_{c\text{-}A}$ | $\Delta H_{m\text{-}S}$ | $\Delta \mathrm{H}_{m\text{-}A}$ | $\Delta H_{c\text{-}S}$ | $\Delta H_{c\text{-}A}$ | $X_{c\text{-}S}$ | $X_{c\text{-}A}$ | $X_{c\text{-}T}$ |
| PBSu-PBAu100-0 | 113.2 | - | 72.8 | - | 61.3 | - | 62.4 | - | 55.6 | - | 55.6 |
| PBSu-PBAu90-10 | 110.3 | - | 69.9 | - | 59.3 | - | 64.5 | - | 53.8 | - | 53.8 |
| PBSu-PBAu70-30 | 109.8 | 49.8 | 67.6 | 24.7 | 41.7 | 4.9 | 41.7 | 0.8 | 37.8 | 5.4 | 43.2 |
| PBSu-PBAu50-50 | 109.3 | 49.4 | 65.7 | 24.8 | 35.6 | 15.1 | 37.2 | 15.1 | 32.3 | 16.6 | 48.9 |
| PBSu-PBAu30-70 | 108.0 | 51.1 | 61.8 | 25.3 | 23.4 | 29.5 | 34.5 | 29.3 | 21.2 | 32.5 | 53.7 |
| PBSu-PBAu10-90 | 106.1 | 55.4 | - | 25.8 | 15.0 | 34.8 | - | 39.9 | 13.6 | 38.3 | 51.9 |
| PBSu-PBAu0-100 | - | 56.0 | - | 25.9 | - | 36.2 | - | 48.6 | - | 39.8 | 39.8 |
| PBS | 111.5 | - | 74.9 | - | 65.6 | - | 58.6 | - | 58.5 | - | 58.5 |
| PBA | - | 54.3 | - | 27.3 | - | 42.3 | - | 41.2 | - | 43.2 | 43.2 |

段低。因为相比PBAu的分子结构, PBSu的分子结构具有更好的立体规整性, 分子链间更容易堆砌在一起[17]。因此在降温结晶过程中, PBSu链段具有更高的结晶速度, 表现出更好的结晶能力。从表3可以看到, PBAu共聚物的结晶度($X_{c\text{-}A}$)为39.8%, 而PBSu共聚物的结晶度($X_{c\text{-}S}$)却高达55.6%。相比未改性的PBS和PBA, 尿素的引入降低了分子链的对称性, 从而降低了分子链的结晶速度, 使得PBSu和PBAu的结晶度有所降低。

另外, 从图4中还可以看到, 嵌段共聚物中归属于PBSu链段的熔点和结晶温度(数值见表3)随PBSu组分含量的减少而相应地降低, 归属于PBAu链段的熔点和结晶温度也同样遵循这一规律。其中PBSu链段的熔点和结晶温度降低明显, 而PBAu链段的熔点和结晶温度变化较小。一方面这是因为PBSu链段与PBAu链段之间依靠分子间作用力连接在一起, 使得PBSu链段和PBAu链段向晶核扩散的能力降低[18]。另一方面TDI中苯环的存在破坏了链段的规整度, 使这两种链段的结晶性能下降。这两方面的共同作用使各链段熔点和结晶温度降低。而PBAu链段受这种影响小, 所以温度降低幅度小。在相应的无规共聚物聚丁二酸/己二酸-丁二醇-尿素(PBSAu)中, DSC升温曲线只出现一个熔融峰, 并且熔点随己二酸含量的增加而急剧下降。当己二酸含量为50%时, 共聚物熔点由110.4℃降低到59.1℃[10]。通过与无规共聚物的比较可以分析得出: 两种均聚物嵌段后不会大幅度降低相应均聚物链段的熔点, 而是与其相接近。这说明嵌段共聚物的熔点主要由均聚物链段的长度决定而不是其组分含量所决定的[19]。还可以看到, 改性后的PBSu和

PBAu具有比PBS和PBA更高的熔点。由于酰脲键的存在增加了分子间氢键的数目,从而限制分子中许多可能的构象的出现,因而使熔融熵减小,使得改性后的PBSu和PBAu熔点提高[17]。因此可以得出由PBSu和PBAu嵌段的共聚物将会比由未改性的PBS和PBA嵌段的共聚物拥有更高的熔点。熔点是衡量材料热性能的一个重要指标,因此,相比低熔点的无规共聚物和未改性的聚酯嵌段共聚物,本研究合成的高熔点聚酯酰脲嵌段共聚物将具有更好的应用前景。

### 2.4 XRD分析

为进一步研究嵌段共聚物的结晶性能,对其进行了XRD测试分析,结果如图5所示。从图5中可以看出,PBS(PBA)和PBSu(PBAu)的衍射峰位置完全一致,说明酰脲键的引入并没有改变PBS和PBA的晶型,PBSu(PBSu-PBAu100-0)晶体的特征衍射峰主要出现在$2\theta$为19.7°、22.9°、28.7°和9.7°处,分别对应的是$\alpha$晶型的(020)、(110)、(111)晶面和$\beta$晶型的(110)晶面[20]。PBAu(PBAu-PBSu0-100)晶体的特征衍射峰主要出现在$2\theta$为21.8°、22.3°和23.6°处。分别对应的是$\alpha$晶型的(110)、(020)和(021)三个晶面。当PBSu含量从30%到90%时,XRD曲线图中既可以看到PBSu晶体的特征衍射峰($2\theta$=19.7°和22.9°),也可以看到PBAu晶体的特征衍射峰($2\theta$=21.8°、22.3°和23.6°)。并且随着各组分含量的增加衍射峰强度增强。这说明嵌段共聚物结晶区中存在PBSu和PBAu两种均聚物的晶体结构。而当PBAu含量为10%时,相应的的衍射峰图谱与均聚物PBSu衍射峰图谱基本一致,说明此时共聚物的结晶主要由PBSu链段引起,PBAu链段以非晶体形态存在于共聚物中。在上述DSC升温曲线中,当PBAu含量为10%时,DSC升温曲线中只有一个归属于PBSu的熔融峰,同样也说明此时PBAu链段是以非晶体的形态存在于共聚物中。因此,XRD结论与上述DSC结论一致。

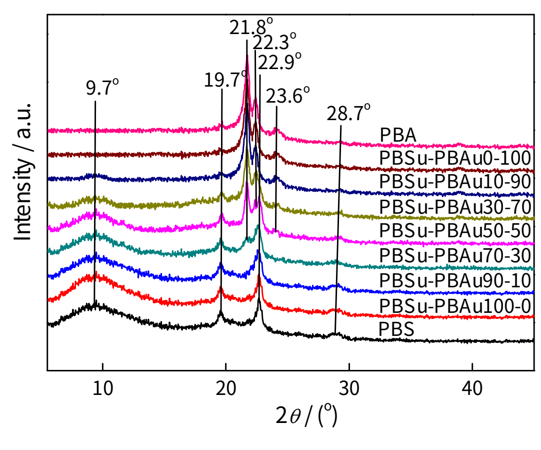



**图5** 共聚物的XRD曲线

**Fig.5** XRD curves of copolymers

### 2.5 拉伸性能分析

表4中列出了共聚物的拉伸性能数据。从表中可以看到,随着PBAu含量的增加,嵌段共聚物的断裂伸长率增加。这说明PBAu的引入提高了共聚物的塑性。当PBAu含量为70%−90%时,相比PBSu,共聚物断裂伸长率提高了约12−16倍。而此时拉伸强度处于PBSu的拉伸强度和PBAu的拉伸强度之间,仍具有较高的拉伸强度。另外,还可以看到聚酯酰脲共聚物(PBAu含量为0%−100%)的拉伸强度呈先下降后增大的趋势,这主要是受共聚物结晶度的影响。当聚合物非晶区处于橡胶态时,聚合物的拉伸强度随其结晶度的增加而增大[17]。图6中描绘了共聚物结晶度(其中嵌段共聚物用总结晶度$X_{c\text{-}T}$描绘的)与拉伸强度之间的关系曲线。从图中可以看到聚酯酰脲共聚物的拉伸强度的变化规律与其结晶度的变化规律基本一致,拉伸强度随结晶度的增加而提高。相比未改性的PBS和PBA,引入尿素的PBSu和PBAu结晶度有所降低,拉伸强度却提高了。这是因为极性键的引入增加了分子间氢键数目,提高了分子间作用力(范德华力和氢键作用),使得含有酰脲键的PBSu和PBAu在结晶度降低较少的条件下仍能提高拉伸强度。但是极性基团的相互作用牵制了链的运动,使得分子链柔韧性降低,所以PBSu和PBAu的断裂伸长率下降。加入尿素后的PBAu虽然断裂伸长率降低,但相对于PBSu, PBAu仍保持较高的断裂伸长率。拉伸强度除了受结晶度和极性键影响外,还受到晶型的影响。对于样品PBSu-PBAu90-10($X_{c\text{-}T}$=53.8%,拉伸强度=38.5 MPa)和样品PBSu-PBAu30-70($X_{c\text{-}T}$=53.7%,拉伸强度=24.6 MPa),

**表4** 共聚物的拉伸性能

**Table 4** Tensile properties of copolymers films

| Sample | Tensile strength / MPa | Elongation at break / % |
|---|---|---|
| PBSu-PBAu100-0 | 41.1±3.5 | 12±7 |
| PBSu-PBAu90-10 | 38.5±1.6 | 16±2 |
| PBSu-PBAu70-30 | 21.0±2.8 | 121±12 |
| PBSu-PBAu50-50 | 23.2±2.0 | 139±9 |
| PBSu-PBAu30-70 | 24.6±1.4 | 142±16 |
| PBSu-PBAu10-90 | 24.1±4.5 | 186±24 |
| PBSu-PBAu0-100 | 15.3±0.7 | 215±21 |
| PBS | 36.4±1.8 | 25±14 |
| PBA | 14.4±0.6 | 226±6 |

其结晶度几乎相等, 但是拉伸强度却相差较大。这是由于在拉伸受力过程中, 尺寸较小的$\beta$晶型更易在与拉伸相平行的方向重新取向[17], 重新取向的细小晶体可以分散应力, 避免应力集中, 从而达到细晶强化的目的, 使得材料的拉伸强度得到提高。从上述XRD曲线图中可以看到, 相比PBSu-PBAu30-70, PBSu-PBAu90-10中含有更多的$\beta$晶型。所以, 当结晶度相差较小时, $\beta$晶型含量较多的PBSu-PBAu90-10拉伸强度更高。另外, 扩链过程中异氰酸根和氨基反应产生的支化或交联结构也有利于提高共聚物的拉伸强度[21]。

嵌段共聚物的断裂伸长率和拉伸强度都介于其均聚物之间, 相比PBSu和PBS, 嵌段共聚物塑性得到改善, 相比PBAu和PBA, 嵌段共聚物拉伸强度得到提高。因此, 嵌段共聚物的拉伸性能优于其均聚物和未改性的PBS和PBA。

### 2.6 降解性能分析

图7是聚合物薄膜在NaOH溶液中放置15 d后的失重率与其结晶度(数值参照表3)的关系曲线图。从图中可以看到, 共聚物的失重率随共聚物结晶度的降低而增加。这是由于结晶度降低使共聚物的无定型区增大, 从而使高分子链之间的流动性增加, 有利于水分子透过, 因而提高了共聚物的降解性能。对于样品PBSu-PBAu90-10($X_{c\text{-}T}$=53.8%, 失重率=3.0%)和样品PBSu-PBAu30-70($X_{c\text{-}T}$=53.7%, 失重率=3.6%), 其结晶度几乎相等, 而失重率却相差较大。这是因为可降解聚合物中$\alpha$晶型比$\beta$晶型降解更快[22]。从上述XRD曲线图中可以得知: 样品PBSu-PBAu30-70含有更多的α晶型, 因此, α晶型含量较多的PBSu-PBAu30-70降解更快。另外, 酰脲键的引入破坏了分子链的对称性, 降低了聚合物的结晶度, 同时极性基团的引入提高了聚合物的亲水性[9]。所以, 相比聚酯聚合物, 聚酯酰脲聚合物拥有更加优异的降解性能。

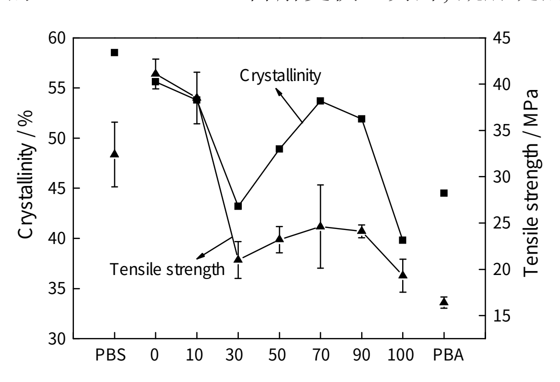



**图6** 共聚物的结晶度和拉伸强度的关系曲线(注: 图中$X$坐标轴上的数字表示聚酯酰脲嵌段共聚物中PBAu质量的百分含量/%)

**Fig.6** The relevance between crystallinity and tensile strength of copolymers (Undetectable. The number in the $X$ axis indicated the percentage composition of PBAu in polyester ureidemultiblock copolymers)

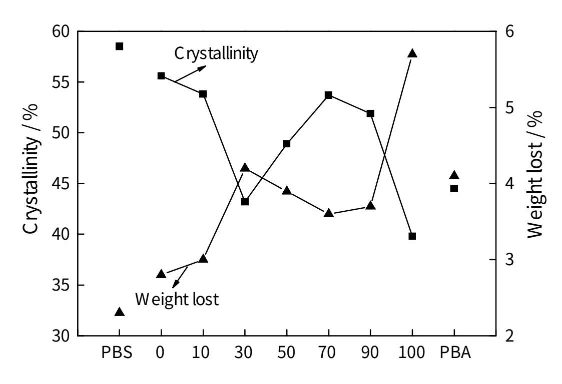



**图7** 共聚物的结晶度和失重率的关系曲线(注: 图中X坐标轴上的数字表示聚酯酰脲嵌段共聚物中PBAu质量的百分含量/%)

**Fig.7** The relevance between crystallinity and weight lost of copolymers. (Undetectable. The number in the X axis indicated the percentage composition of PBAu in polyester ureidemultiblock copolymers)

## 3 结　论

以PBSu和PBAu为预聚物, TDI为扩链剂, 通过熔融共聚合成了含有PBSu链段和PBAu链段的可降解聚酯酰脲嵌段共聚物。合成得到的聚酯酰脲嵌段共聚物拥有良好的生物降解性能和优异的热稳定性能, 其外延初始分解温度($T_d$)保持在359℃−365℃之间, 远高于其加工温度(120℃−160℃)。随着PBAu含量的增加, 聚酯酰脲嵌段共聚物的塑性提高。当PBAu含量为70%−90%时, 得到的聚酯酰脲嵌段共聚物具有良好的塑性和较高的拉伸强度。通过改变PBSu和PBAu的进料比可以对共聚物的热性能、降解性能和力学性能进行一定范围的调节, 获得满足不同需求的嵌段共聚物。这些嵌段共聚物有望在环境友好材料领域得到应用。

### 参 考 文 献

1　J. Xu, B. H. Guo, Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization, Biotechnol. J., **5**(11), 1149(2010)

2　B. D. Ahn, S. H. Kim, Y. H. Kim, J. S. Yang, Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1, 4-butanediol, J. Appl. Polym. Sci., **82**(11), 2808 (2001)

3　G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, Synthesis, cocrystallization, and enzymatic degradation of novel poly(butylene- co- propylene succinate) copolymers, Biomacromolecules, **8**(8), 2437(2007)

4　SUN Yuanbi, XU Jun, XU Yongxiang, YAN Litang, GUO Baohua, Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene methyl succinate), Chem. J. Chinese. Univ., **27**

(2), 360(2006)
(孙元碧, 徐 军, 徐永祥, 燕立唐, 郭宝华, 生物可降解聚丁二酸/甲基丁二酸丁二酯系列共聚物的合成和表征, 高等学校化学学报, **27**(2), 360(2006))
5 Y. Tsai, L. C. Jheng, C. Y. Hung, Synthesis, properties and enzymatic hydrolysis of biodegradable alicyclic/aliphatic copolyesters based on 1, 3/1, 4-cyclohexanedimethanol, Polym. Degrad. Stab., **95**(1), 72(2010)
6 P. Chaiwutthinan, S. Chuayjuljit, T. Leejarkpai, Use of microcrystalline cellulose prepared from cotton fabric waste to prepare poly(butylene succinate) composites, Advanced. Materials Research, **356**, 430(2011)
7 HOU Shujia, The modification researeh of PLA/PBS blends, Master's Thesis (Zhengzhou, Zhengzhou Univerisity, 2010)
(侯树家, 聚乳酸/聚丁二酸丁二醇醋共混体系的改性研究, 硕士学位论文 (郑州, 郑州大学, 2010))
8 P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, K. Nishimura, Improvement of processability of PCL and PBS blend by irradiation and its biodegradability, Macromol. Mater. Eng., **286**, 316(2001)
9 LIU Yuejun, XIE Wei, LIU Yiwu, LIU Pang, Synthesis, characterization of adipic acid-1, 4butanediol-urea copolymer, Journal of Functional Materials, **16**(43), 2176(2012)
(刘跃军, 谢 伟, 刘亦武, 刘 磅, 己二酸-1, 4-丁二醇-尿素共聚物的合成与表征, 功能材料, **16**(43), 2176(2012))
10 LIU Pang, LIU Yuejun, Preparation and properties of a novel biodegradable copolymer film, Packing Journal, **6**(3), 21(2014)
(刘 磅, 刘跃军, 一种新型可降解共聚物薄膜的制备与性能研究, 包装学报, **6**(3), 21(2014))
11 H. Chen, X. Wang, J. Zeng, L. Li, F. Dong, Y. Wang, A novel multiblock poly(ester urethane) based onpoly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate-co-ethyleneterephthalate), Ind. Eng. Chem. Res., **50**(4), 2065(2011)
12 J. Zhang, J. Xu, H. Wang, W. Jin, J. Li, Synthesis of multiblock thermoplastic elastomers based on biodegradable poly(lactic acid) and polycaprolactone, Mater. Sci. Eng. C., **29**(3), 889(2009)
13 D. Pepic, E. Zagar, M. Zigon, A. Krzan, M. Kunaver, J. Djonlagic, Synthesis and characterization of biodegradable aliphatic copolyesters with poly(ethylene oxide) soft segments, Eur. Polym. J., **44**(3), 904(2008)
14 XIE Wei, Synthesis, characterization and properities of adipic acid-1, 4butanediol-urea copolymer, Master's Thesis, (Zhuzhou, Hunan Univerisity of Technology, 2012)
(谢 伟, 己二酸-1, 4-丁二醇-尿素共聚物的合成、表征及性能, 硕士学位论文, (株洲, 湖南工业大学, 2012))
15 ZHANG Shiping, GONG Ming, SHI Suqing, GONG Yongkuan, Research progress of poly(butylenes succinate), Polym. Bull., **14**(3), 86(2011)
(张世平, 宫 铭, 党 媛, 史素青, 宫永宽, 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展, 高分子通报, **14**(3), 86(2011))
16 L. Zheng, C. Li, Z. Wang, J. Wang, Y. Xiao, D. Zhang, G. Guan, Novel biodegradable and double crystalline multiblock copolymers comprising of poly(butylenes succinate) and poly(ε-caprolactone): synthesis, characterization, and properities, Ind. Eng. Chem. Res., **51**(21), 7264(2012)
17 HE Manjun, ZHANG Hongdong, CHEN Weixiao, DONG Xixia, *Polymer Physics*, (Shanghai, Fudan University Press, 2011)p. 169
(何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠, 高分子物理, (上海, 复旦大学出版社, 2011)p. 169)
18 HUANG Yong, HU Jingying, ZHOU Tao, ZHOU Ting, ZHANG Aimin, Synthesis and characterization of multiblock copolymers comprising of poly(butylene succinate)copolymers with poly(tetramethylene oxide)soft segments, Polym. Mater. Sci. Eng., **28**(4), 22(2012)
(黄 勇, 胡晶莹, 周 涛, 周庭, 张爱民, PBS/PTMO嵌段共聚物的合成及表征, 高分子材料科学与工程, **28**(4), 22(2012))
19 L. Zheng, C. Li, W. Huang, X. Huang, D. Zhang, G. Guan, Y. Xiao, D. Wang, Synthesis of high-impact biodegradable multiblock copolymers comprising of poly(butylenes succinate) and poly(1, 2-propylene succinate) with hexamethylenediisocyanate as chain ertender, Polym. Adv. Technol., **22**(2), 279(2011)
20 Y. Ichikawa, H. Kondo, Y. Igarashi, K. Noguchi, K. Okuyama, J. Washiyama, Crystal structures of $\alpha$ and $\beta$ forms of poly (tetramethylene succinate), Polymer, **41**(12), 4719(2000)
21 V. Sehhar, S. Gopalakrishnan, K. A. Devi, Studies on allophanate-urethane networks based on hydroxy/terminated poly butadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics, Eur. Polym. J., **39**(6), 1281(2003)
22 Z. Gan, K. Kuwabara, M. Yamamoto, H. Abe, Y. Doi, Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters, Polym. Degrad. Stab., **83**(2), 289(2004)



